

07/1066605 CF-62647
61

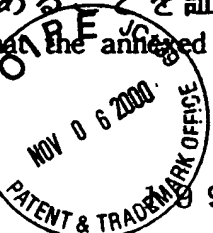
日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出願年月日

Date of Application:



999年 9月22日

願番号

Application Number:

平成11年特許願第268483号

願人

Applicant(s):

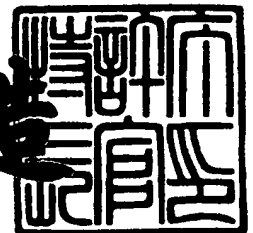
キヤノン株式会社

RECEIVED
FEB-5 2001
TC 2800 MAIL ROOM
RECEIVED
DEC 05 2000
TECHNOLOGY CENTER 2800

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 4026008

【提出日】 平成11年 9月22日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 D01F 1/00

【発明の名称】 微小構造体及び微小構造デバイス及びその製造方法

【請求項の数】 22

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 田 透

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 岩崎 達哉

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

 【識別番号】 100069017

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

 【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 015417

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微小構造体、微小構造デバイス及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に微小凹部を有する層を具備する微小構造体において、該微小凹部を有する層に隣接して金属下地層を有し、該微小凹部を有する層と該金属下地層との界面に導電パスを有し、且つ該金属下地層がパターニングされていることを特徴とする微小構造体。

【請求項 2】 該金属下地層が基板と微小凹部を有する層の間に設けられていることを特徴とする請求項 1 記載の微小構造体。

【請求項 3】 該金属下地層および該導電パスは、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Wから選ばれる少なくとも 1 つを含有していることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の微小構造体。

【請求項 4】 該金属下地層のパターニング部分以外は絶縁性材料からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載の微小構造体。

【請求項 5】 該微小凹部を有する層がアルミナナノホールを有するアルミナナノホール層であることを特徴とする請求項 1 記載の微小構造体。

【請求項 6】 該アルミナナノホールが規則的に配列していることを特徴とする請求項 1 または 5 記載の微小構造体。

【請求項 7】 該アルミナナノホールに内包物を含むことを特徴とする請求項 1 または 5 記載の微小構造体。

【請求項 8】 該アルミナナノホールの内包物がパターニングされており、該内包物のパターニングと該金属下地層のパターニングが一致していることを特徴とする請求項 7 記載の微小構造体。

【請求項 9】 該内包物が 2 種類以上であり、各々の該内包物が金属下地層のパターニングに対応していることを特徴とする請求項 7 記載の微小構造体。

【請求項 10】 該アルミナナノホールの内包物と該金属下地層が電氣的に接続されていることを特徴とする請求項 7 記載の微小構造体。

【請求項 11】 該微小構造体がナノ構造体であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかの項に記載の微小構造体。

【請求項 1 2】 請求項 7 に記載の微小構造体であって、該内包物が伝導性材料であることを特徴とする電子放出デバイス。

【請求項 1 3】 請求項 7 に記載の微小構造体であって、該内包物が磁性体であることを特徴とする磁気デバイス。

【請求項 1 4】 請求項 7 に記載の微小構造体であって、該内包物が発光機能を有することを特徴とする発光デバイス。

【請求項 1 5】 請求項 5 に記載の微小構造体であって、該内包物がアルミナナノホールと異なる誘電率を有することを特徴とする光デバイス。

【請求項 1 6】 基板上に形成された Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W から選ばれる少なくとも 1 つを含有しているパターニングされた金属下地層の上にアルミナナノホールを有するアルミナナノホール層を具備するナノ構造体の製造方法であって、該アルミナナノホールを Al 膜を陽極酸化することにより作製する工程を有することを特徴とするナノ構造体の製造方法。

【請求項 1 7】 該陽極酸化終了後にアルミナナノホールの直径をエッチングにより広げる工程を有することを特徴とする請求項 1 6 記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 1 8】 該アルミナナノホールを規則化するために、陽極酸化前の Al 表面に陽極酸化の開始点を形成することを特徴とする請求項 1 6 記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 1 9】 更に該アルミナナノホール内へ内包物を入れる工程を有し、該内包物の埋め込みが電着により行われることを特徴とする請求項 1 6 記載のナノ構造体の製造方法。

【請求項 2 0】 基板上に微小凹部を有する層を具備する微小構造体であって、該微小凹部を有する層の下にパターニングされた導電下地層を有し、前記微小凹部の内面と前記導電下地層の間に導電パスを有することを特徴とする微小構造体。

【請求項 2 1】 該微小凹部を有する層がアルミナナノホールを有するアルミナナノホール層であることを特徴とする請求項 2 0 記載の微小構造体。

【請求項 2 2】 該微小構造体がナノ構造体であることを特徴とする請求項

2 0 記載の微小構造体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は微小構造体、微小構造デバイス及びその製造方法、特にナノ構造体、ナノ構造デバイスおよびその製造方法に関する。特に、本発明のアルミナナノホールを具備したナノ構造体は、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして、広い範囲で利用可能である。特に量子効果デバイス、電気化学センサー、バイオセンサー、磁気メモリ、磁気デバイス、発光デバイス、フォトニックデバイス、太陽電池などとしての応用が可能である。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さいサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電氣的、光学的、化学的性質を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、1 0 0 ナノメータ (nm) より微細な構造を有する微小構造体 (ナノ構造体) の関心が高まっている。

【0 0 0 3】

ナノ構造体の製造方法としては、たとえば、フォトリソグラフィーをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン描画技術をはじめとする半導体加工技術による作製があげられる。

【0 0 0 4】

また、このような作製法のほかに、自然に形成される規則的な構造、すなわち、自己組織的に形成される構造を利用して新規なナノ構造体を実現しようとする試みがある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては、従来の方法を上まわる微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われ始めている。自己組織的に形成される特異な構造の一例としては、陽極酸化アルミナ皮膜が挙げられる (たとえば R. C. Furneaux, W. R. Rigby & A. P. Davidson "NATURE" Vol. 337 P

1 4 7 (1 9 8 9) 等参照)。

【 0 0 0 5 】

A 1 板をある種の酸性電解質中で陽極酸化すると、多孔質酸化皮膜が形成される。図 9 は A 1 板 3 1 を陽極酸化して表面に多孔質のアルミナナノホール層 1 1 を形成してなるナノ構造体の概略断面図である。図 9 に示した様に、陽極酸化アルミナ被膜の特徴は、例えば直径 $2r$ が数 nm ～ 数 100 nm の極めて微細な円柱状細孔 (ナノホール) 1 2 が、数 10 nm ～ 数 100 nm の間隔 $2R$ で平行に配列している特異的な幾何学的構造を有している点にある。この円柱状のナノホール 1 2 は、高いアスペクト比を有し、断面の径の一様性にも優れている。またこのナノホール 1 2 の直径 $2r$ および間隔 $2R$ は、陽極酸化の際の電流、電圧を調整することによりある程度の制御が可能である。また陽極酸化アルミナナノホール 1 2 と A 1 基板との間には、バリア層 (酸化 A 1 の層) 2 2 が存在している。

【 0 0 0 6 】

この陽極酸化によるアルミナナノホールの特異的な幾何学構造に着目してこれまで様々な応用が試みられている。たとえば、陽極酸化膜の耐摩耗性、耐絶縁性を利用した皮膜としての応用や、皮膜を剥離してフィルターへの応用がある。さらには、ナノホール内に金属や半導体等を充填したり、ナノホールのレプリカを用いることより、着色、磁気記録媒体、EL 発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサー、をはじめとするさまざまな応用が試みられている。さらには量子細線、MIM 素子などの量子効果デバイス、ナノホールを化学反応場として用いる分子センサー、など多方面への応用が期待されている (益田 固体物理 31, 493 (1996))。

【 0 0 0 7 】

ところで、先に述べた半導体加工技術によるナノ構造体の作製は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作製できる手法が望まれており、このような観点から、上記した自己組織的手法、特に A 1 の陽極酸化の手法は、ナノ構造体を容易に、制御よく作製することができるという利点がある。また、これらの自己組織的手法では、一般に、大面積のナノ構

造体を作製することが可能である。

【 0 0 0 8 】

ところで図 9 に示したナノ構造体は、A 1 板表面に限られていたため、その応用も形態にも制限があった。たとえば、A 1 の融点は 6 6 0 ℃である為、その表面に作製されたナノホールに対しても、上記温度以上の熱処理を施すことができなかったことが挙げられる。その意味で、ナノホールを機能材料として多様な方向で使用するためには、高融点の基板上に陽極酸化アルミナ被膜をその特徴的な幾何学構造を破壊すること無しに形成することや、高温でのクラックの発生を防止する技術が望まれている。

【 0 0 0 9 】

また、デバイス応用を考えた場合には、ナノホール内部に機能材料を埋め込むことが重要であるが、ナノホール全面に均一に埋め込むことはあっても、選択的に埋め込むことは行われて来なかった。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はこれらの問題点を解決することにより、新規で有用な微小構造体を実現することを課題とする。

本発明の目的は、ナノホールのホール底部の状態をパターニングした微小構造体を提供することである。

【 0 0 1 1 】

また本発明の他の目的は、パターニングされたナノホールのホール底部の状態をナノホール内包物へ反映した微小構造体を提供することである。

本発明また他の目的は、本発明の微小構造体を用いたナノ構造デバイスを開示することにある。また他の目的は、上記のナノ構造体やナノ構造体デバイスの作製法を開示することである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、本発明の以下の構成および製法により解決できる。

本発明の第 1 の発明は、微小構造体に係わるものである。

すなわち、基板上に微小凹部を有する層を具備する微小構造体において、該微小凹部を有する層に隣接して金属下地層を有し、該微小凹部を有する層と該金属下地層との界面に導電パスを有し、且つ該金属下地層がパターンニングされていることを特徴とする微小構造体である。

【0013】

該金属下地層が基板と微小凹部を有する層の間に設けられていることが好ましい。

該金属下地層および該導電パスは、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W から選ばれる少なくとも1つを含有していることが好ましい。

該金属下地層のパターンニング部分以外は絶縁性材料からなることが好ましい。

該微小凹部を有する層がアルミナナノホールを有するアルミナナノホール層であることが好ましい。

該アルミナナノホールが規則的に配列していることが好ましい。

【0014】

また、本発明は、上記微小構造体を用いた以下の微小構造体を含むものである。

すなわち、上記の微小構造体において、該アルミナナノホールに内包物を含む微小構造体である。

該アルミナナノホールの内包物がパターンニングされており、該内包物のパターンニングと該金属下地層のパターンニングが一致していることが好ましい。

【0015】

該内包物が2種類以上であり、各々の該内包物が金属下地層のパターンニングに対応していることが好ましい。

該アルミナナノホールの内包物と該金属下地層が電氣的に接続されていることが好ましい。

該微小構造体がナノ構造体であることが好ましい。

【0016】

本発明の第2の発明は、上記微小構造体を用いた微小構造体デバイスに係わるものである。

すなわち上記の微小構造体であって、該内包物が伝導性材料であることを特徴とする電子放出デバイスである。

また、上記の微小構造体であって、該内包物が磁性体であることを特徴とする磁気デバイスである。

【0017】

また、上記の微小構造体であって、該内包物が発光機能を有することを特徴とする発光デバイスである。

また、上記の微小構造体であって、該内包物がアルミナナノホールと異なる誘電率を有することを特徴とする光デバイスである。

該微小構造体がナノ構造体であることが好ましい。

【0018】

本発明の第3の発明は、上記ナノ構造体およびナノ構造体デバイスの製造方法に係わるものである。

すなわち、基板上に形成されたTi, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Wから選ばれる少なくとも1つを含有しているパターニングされた金属下地層の上にアルミナナノホールを有するアルミナナノホール層を具備するナノ構造体の製造方法であって、該アルミナナノホールをAl膜を陽極酸化することにより作製する工程を有することを特徴とするナノ構造体の製造方法である。

【0019】

該陽極酸化終了後にアルミナナノホールの直径をエッチングにより広げる工程を有することが好ましい。

該アルミナナノホールを規則化するために、陽極酸化前のAl表面に陽極酸化の開始点を形成することが好ましい。

更に該アルミナナノホール内へ内包物を入れる工程を有し、該内包物の埋め込みが電着により行われることが好ましい。

【0020】

本発明の第4の発明は、下記の微小構造体に係わるものである。

すなわち、基板上に微小凹部を有する層を具備する微小構造体であって、該微小凹部を有する層の下にパターニングされた導電下地層を有し、前記微小凹部の

内面と前記導電下地層の間に導電パスを有することを特徴とする微小構造体である。

【0021】

該微小凹部を有する層がアルミナナノホールを有するアルミナナノホール層であることが好ましい。

該微小構造体がナノ構造体であることが好ましい。

【0022】

本発明は、前記微小凹部が、凹部開口の最短径が500nm以下である凹部、もしくは凹部開口と平行な断面において、最短径が500nm以下となる断面を有する凹部であるときに特に有効である。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下に本発明の微小構造体を、一実施態様としてナノ構造体を挙げて説明する。

【0024】

本発明のナノ構造体は、基板上にアルミナナノホール層を具備するナノ構造体において、該アルミナナノホールに隣接して金属下地層があり、該アルミナナノホールと金属下地層の界面に導電パスがあり、且つ該金属下地層がパターンニングされていることを特徴とする。

【0025】

また、上記のナノ構造体において、該アルミナナノホールに内包物を含むナノ構造体である。

また、上記ナノ構造体を用いたナノ構造体デバイスに係わるものである。

【0026】

<ナノ構造体の構成>

本発明のナノ構造体を図面に基づいて説明する。図1は本発明のナノ構造体（下地パターンニングされたアルミナナノホール）を示す概念図であり、図1（a）は平面図、図1（b）は図1（a）に示したナノ構造体のAA'線の断面図を示

す。図 1 において、1 1 はアルミナナノホール層、1 2 はナノホール、1 3 は基板、1 4 は導電パス、1 5 は金属下地層である。

【0 0 2 7】

本発明のアルミナナノホールは A 1 の陽極酸化で作製するのが好ましい。A 1 成膜にはスパッタ法、真空蒸着法を利用するのが一般的である。ただし、A 1 膜に A 1 フォイルを使用し、片面に下地層電極（金属下地層）を成膜する方法もある。この場合には A 1 フォイルは厚さ 5 0 0 μ m 以下であることが好ましい。

【0 0 2 8】

金属下地層は、T i, Z r, H f, N b, T a, M o, W などの材料が含まれていることが好ましいが、これらの金属単体でもよいし、これらの混合物でも他の材料との混合物でもよい。金属下地層の組成は陽極酸化の条件や、耐熱性などの条件で決定される。これらの金属下地層の成膜にも、スパッタ法、真空蒸着法を利用するのが一般的である。本発明者らは、ナノホール底に導電パスが得られる場合には、A 1 部分の陽極酸化を終了し、下地金属層の酸化が始まると下地金属層のイオンのアルミナ層への移動が起こるため、この方法特有の導電パス 1 4 が形成されることを見出した。この導電パスは下地電極層（下地金属層）の陽極酸化時間の増加とともに太くなる傾向がある。電着によりナノホール内に金属、半導体を充填する際には導電パスが電極の役割を果たすので、導電パスはある程度太いほうが好ましい。

【0 0 2 9】

このアルミナナノホール層 1 1 は、A 1 と酸素を主成分とし、多数の円柱状のナノホール 1 2 を有し、そのナノホール 1 2 は、基板の表面にほぼ垂直に配置し、それぞれのナノホールは互いに平行かつほぼ等間隔に配置している。また、各ナノホールは、図 1 (a) に示すように三角格子状に配列する傾向がある。ナノホールの直径 2 r は数 n m ~ 数 1 0 0 n m、間隔 2 R は数 1 0 n m ~ 数 1 0 0 n m 程度である。

【0 0 3 0】

アルミナナノホール層 1 1 の厚さ及びナノホールの深さは、A 1 を主成分とする膜の厚さで制御することができる。これはたとえば 1 0 n m ~ 5 0 0 μ m の間

である。従来、ナノホールの深さは、陽極酸化の時間により制御するのが一般的であったが、本発明においては、A1を主成分とする膜の厚さで規定できるため、ナノホールが均一なアルミナナノホールを構成することができる。

【0031】

ナノホール内に内包物を埋め込むには電着による方法が、下地パターニング法の効果を出すには都合が良い。電着以外には電気泳動法や塗布、浸透法その他、CVD法などの成膜法が利用できる。

【0032】

また、内包物が磁性体の場合には垂直磁化膜として有用な磁気媒体として利用したり、磁性体や金属の細線として見れば、量子効果デバイスとしても有効である。またナノホール内にCoとCuを図7(a)に示すように積層電着すれば、磁場に応答するGMR素子がパターニングされた状態で作製可能である。

【0033】

また、内包物が発光体や蛍光体の場合には発光デバイスはもちろん、波長変換層としても利用可能である。また内包物にアルミナとは異なる誘電体を埋め込んだ場合にもフォトニックデバイスとして有効である。この場合にはパターニングされた内包物が非常に有効である。

【0034】

<ナノ構造体の製造法>

以下、図2乃至図6を用いて、本発明のナノ構造体の製造方法について説明する。

図2は本発明のナノ構造体の製造方法の工程を示す概念図、図3は陽極酸化装置を示す概略図、図4は陽極酸化の電流プロファイルを示すグラフ、図5および図6は均一金属下地層の場合の反応過程を表す簡略図である。

【0035】

以下の工程(a)～(c)は、図2(a)～(c)に対応する。

(a) 成膜工程

金属下地層15を有する基板13上にA1を主成分とする膜21を形成することで試料とする。

【0036】

本発明における金属下地層 15 のパターニングには、通常の半導体技術が適用可能であり、フォトリソグラフィ技術、メタルマスク成膜などの技術を用いることができる。パターニングには用途に合わせ各種の構成が可能である。たとえば

i) 絶縁性基板もしくは絶縁層上に下地金属層を成膜、パターニングする。

i i) 下地金属基板もしくは金属層上に絶縁層を成膜、パターニングする。

i i i) 基板上に下地金属層を成膜し、部分的に絶縁化させる。

i v) 基板上に絶縁層を成膜し、部分的に導電化させる。

などあるが、この限りではない。

【0037】

また Al を主成分とする膜や下地金属層（導電性を有し電極としても使用されるために下地電極とも称する）の成膜は、抵抗加熱蒸着、EB 蒸着、スパッタ、CVD をはじめとする任意の製膜方法が適用可能である。

【0038】

(b) 陽極酸化工程

アルミナナノホールの作製には Al の陽極酸化法を利用する。陽極酸化は図 3 に示す陽極酸化装置を用いて行うことができる。図 3 中、40 は恒温槽であり、41 は試料、42 は白金 (Pt) 板のカソード、43 は電解質、44 は反応容器であり、45 は陽極酸化電圧を印加する電源、46 は陽極酸化電流を測定する電流計、47 は試料ホルダーである。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御、測定するコンピュータなどが組み込まれている。

【0039】

試料 41 およびカソード 42 は、恒温水槽により温度を一定に保たれた電解質中に配置され、電源より試料、カソード間に電圧を印加することで陽極酸化が行われる。

【0040】

陽極酸化に用いる電解質は、たとえば、シュウ酸、りん酸、硫酸、クロム酸溶液などが挙げられる。特に好ましい溶液は低電圧（～30V 程度）は硫酸、高電

圧（80V～）はりん酸、その間の電圧ではシュウ酸の水溶液が好ましい。

【0041】

Al を成膜した下地層から電極をとり、しゅう酸の水溶液中で定電圧陽極酸化をすると、最初 Al の表面が酸化されて急激に電流値が下がるが（図4中A、図5（a））、ナノホールが形成され始めると電流が徐々に増大して一定になる（図4中B、図5（b））。そして陽極酸化が下地層や基板まで到達すると、Al の酸化や水溶液中への Al イオンの拡散が抑制されて電流値が減少する（図4中C）。このとき下地層がガラスやセラミックスなど絶縁性の場合には、上述した様に得られるアルミナナノホールの下部にはアルミナ絶縁層（図2中バリア層2）を残す。図4にはこの場合の陽極酸化時の電流プロファイルを②で示す。

【0042】

この工程において、金属下地層が Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W などの材料の場合には、陽極酸化電流変化は図4の①の様に Al の陽極酸化終了後に徐々に減少していく。この電流減少時にナノホール底のアルミナ絶縁層内部に導電パス14が形成されていく。導電パス14は電流減少の初期の段階から形成され始め（図6（c））、その後陽極酸化を継続していくと導電パスは太く、また本数も増加する（図6（d））。

【0043】

この導電パスは金属下地層の酸化物が主成分となっている。そして導電性を有しているが、この導電性を更に増大させるために水素などの還元性の雰囲気でアニールすることは有効である。

【0044】

この導電パスを十分作製するには、陽極酸化電流が定常酸化電流（図4B）の50%以上の電流低下が見られたときに陽極酸化を終了することが重要である。

但し導電パスの形状や導電パスの存在の有無は金属下地層の組成のみに依存するのではなく、陽極酸化条件、即ち電解質の種類や陽極酸化電圧などにも依存する。

【0045】

また、アルミナナノホールを規則化させた場合には、ナノホール径などの形状

やナノホール底部の導電パスの均一性は向上する。この規則化には、A1表面に適切な間隔で凹凸を作製しておき、その凹部をナノホール作製の開始点とする方法が有効である。

【0046】

上記ナノ構造体を酸溶液（たとえばりん酸溶液）中に浸す処理により、適宜ナノホール径を広げることができる。酸濃度、処理時間、温度を制御することにより所望のナノホール径を有するナノ構造体とすることができる。

【0047】

(c) 電着工程

上記ナノホール内に金属を電着する場合は、電着金属が陽イオンになっている溶液中にナノホールを有する基板を浸して、下地金属層に電圧を印加すればよい。この溶液には、例えば硫酸コバルトの水溶液などが利用される。また電着前に水素などの還元雰囲気中でアニールすることにより、導電パスの電気伝導率を高めておくことは有効である。

【0048】

また、電着の際に核発生を十分起こさせるために交流電圧やパルス電圧を印加することも有効である。

これとは逆に陰イオンを電着させたり、酸化を同時に起こさせる場合には正の電圧印加が必要になる。

【0049】

この場合電着には電界酸化による水酸化物などの析出も含まれている。つまり

【0050】

【化1】

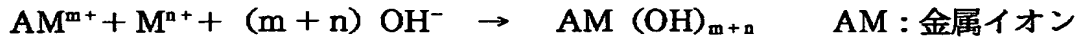


M: 金属イオン

という反応が陽極表面でおこる。またここで別のイオンがあると同時に析出物の中に取り込まれる。すなわち

【0051】

【化 2】



という反応が起こる場合もある。

【0052】

また図 7 (b) に示すように金属下地層に隣接したナノホールに内包物 (A) を電着で埋め込んだ後、浸透法や CVD 法などでナノホール全面に内包物 (B) を埋め込むことにより、図 7 (c) に示した様な異種の内包物を金属下地層のパターニングを反映させて埋め込むことが可能になる。

【0053】

またナノホール内に電着などで内包物を充填した後に、ナノホール表面を平坦にするために表面研磨することも場合により有効である。

【0054】

本発明は、アルミナナノホールを、量子細線、MIM 素子、分子センサー、着色、磁気記録媒体、EL 発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサー、耐摩耗性、耐絶縁性皮膜、フィルターをはじめとするさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げることができる。

【0055】

【実施例】

以下に実施例をあげて、本発明を説明する。

【0056】

実施例 1

本実施例は、各種下地層を用いてアルミナナノホールを作製した場合のナノホール形状と、パターニング電着について図 2 を用いて説明する。

【0057】

a) パターニング金属下地層、Al 膜の形成

石英基板上にレジスト (日立化成社製、RD-2000N) を厚さ 1 μ m 程度

スピンコートしたのち、 $10\mu\text{m}$ 幅のラインをマスク露光し、現像後RFスパッタ法により厚さ 100nm の下地層を成膜した。下地層には、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, MoまたはWを用いた。成膜条件はArガス圧は 30mTorr 、RFパワーは 500W とした。そしてレジストを剥離することにより、リフトオフして $10\mu\text{m}$ 幅の金属下地層15と基板の石英層のラインを作製した。

【0058】

金属下地電極層を作製した後、Al層をDCスパッタ法により $1\mu\text{m}$ 成膜し、図2(a)の構成を作製した。この時の成膜条件はArガス圧は 20mTorr 、DCパワーは 1500W とした。

【0059】

b) 陽極酸化

図3の陽極酸化装置を用い陽極酸化処理を施した。

本実施例においては、電解質として 0.3M のシュウ酸水溶液及び 0.3M のりん酸水溶液を使用し、恒温水槽により溶液を 3°C に保持した。ここで陽極酸化電圧はDC $40\sim 100\text{V}$ であり、電極は金属下地層からとった。陽極酸化工程途中、陽極酸化がAl表面から進行し金属下地層まで到達したことを示す電流を検知するため、陽極酸化電流をモニターした。陽極酸化の終了は図4に示したC以降の電流値が十分低下した時点とした。陽極酸化した場合の陽極酸化電流の時間依存性は図4の①に示すグラフとなった。

【0060】

陽極酸化処理後、純水、およびイソプロピルアルコールによる洗浄を行った後、試料を $5\text{wt}\%$ りん酸溶液中に $45\sim 90$ 分間浸すエッチング処理により、適宜、ナノホールの径を広げた。

【0061】

取り出した試料の表面、断面をFE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した結果、図2(b)に示すようにAl層は全て陽極酸化され、下地が石英基板の部分ではナノホール底にバリア層22が存在していたが、金属下地層15ではバリア層内部に導電パス14が観察された。

また、ポアワイド時間により、ナノホール径を制御できることが確認された。

【0062】

次にこの試料に、ナノホール内にC oピラーを電着した。メッキ浴は硫酸コバルト5%、ホウ酸2%を用い、AC電圧5V、電着時間30秒とした。

ここで1つの試料は電着前に水素中500℃で1時間アニール処理を行い、もう1つの試料はアニール処理無しで電着を行った。

【0063】

そしてFE-SEMで電着した試料の断面を観察したところ、図2(c)の様に金属下地層15にはほぼ均一にC oピラーが電着されていたが、石英基板の部分ではC oはほとんど電着されていなかった。また、アニール処理を施した試料の方が均一にC oが電着されていた。

【0064】

下地電極層をパターンニングしておくことで、陽極酸化ナノホール内への電着パターンニングが可能であることがわかった。

【0065】

次に、このC oを電着した試料の表面をダイヤモンド研磨した後、試料を磁場がC o円柱に平行になるように配置して、0.8Tの磁場で着磁し、その後MFM（磁気力顕微鏡）により観察したところ、均一にC o円柱部分が垂直方向（ナノホールの軸方向）に着磁されていることが確認された。

このことから本発明が磁気メモリなどに利用可能なことが分かる。

【0066】

実施例2

本実施例においては、実施例1と同様に陽極酸化アルミナナノホールを作製した。ただし、基板は石英基板であり、基板上にWを厚さ100nmにスパッタ成膜し、リフトオフ法によりパターンニングした。また陽極酸化はシュウ酸40V、浴温10℃で行い、図4のCの時点から10分経過し十分陽極酸化電流が小さくなった時点で終了した。そして実施例1と同様にポアワイド処理をりん酸5wt%中で40分行った。

【0067】

上記の試料を、硫酸コバルト 0.5 M、硫酸銅 0.005 M からなる電解質中で、白金の対向電極と共に浸して 50 Hz、5 V の交流電圧を印加することでナノホール底に Co と Cu の合金の核を析出させた。引き続き、-0.5 V、-1.2 V の電圧を各々 20 秒、0.1 秒交互に印加させてナノホール底に Co、Cu の積層膜を成長させて、図 7 (a) に示すナノ構造体を作製した。

【0068】

ここで -0.5 V の電圧印加時は貴なイオンである Cu のみ電着され、-1.2 V 印加時には濃度の濃い Co が主に電着され、結果として積層膜となった。

【0069】

そして、本実施例のナノ構造体の上部に電極を付け、金属下地層と上部電極間の抵抗の磁場依存性を調べたところ、負の磁気抵抗変化を示した。

以上のことから本発明がパターンニングされた磁気センサーとして利用可能なことが分かる。

【0070】

実施例 3

本実施例においては、Nb で下地パターンニングされた石英基板上のアルミの規則的アルミナナノホールの作製と酸化物のパターンニング充填を行った。

基板には膜厚 100 nm の Nb がパターンニングされた石英基板上に Al を 5 μ m 蒸着したものを使用した。

【0071】

次にリソグラフィーにより Al 膜表面のハニカム（六角格子）の位置に凹凸を作製した。この時各凹部の間隔を 300 nm にし、凹部の深さは 100 nm 程度に作製した。

【0072】

実施例 1 と同様に陽極酸化ナノホールを基板上に形成した。但しこの時電解質は 0.3 M のりん酸溶液とし、電圧は 140 V に設定し、陽極酸化終了は図 4 の C の電流減少から充分経過した時点とした。その後ポアワイド処理を 75 分施した。

【0073】

上記ポアワイド処理まで終了した試料を、60℃に保持した硝酸亜鉛0.1Mの水溶液中で、白金の対向電極と共に浸してAg/AgCl標準電極に対して-0.8Vの電圧を印加することでナノホール内にZnOの結晶を成長させた。

【0074】

そしてFE-SEMでこの試料の表面を観察したところ、陽極酸化アルミナナノホールは規則的に配列しており、図7(b)に示したような基板のパターニングされたNb上の陽極酸化アルミナナノホール内にのみZnOが成長していることが分かった。

【0075】

本実施例の結果より、特定の陽極酸化アルミナナノホール内にZnOを埋め込めることがわかった。

ZnOは発光体や蛍光体として機能し、また周囲のアルミナと誘電率が異なるので、本発明が光デバイスに利用可能なことが分かる。

【0076】

実施例4

本実施例においては、実施例1と同様に陽極酸化アルミナナノホールを作製した。ただし、基板は石英基板であり、基板上にNbをスパッタで成膜し、リフトオフ法によりパターニングして図8の金属下地層15とした。また陽極酸化はシュウ酸0.3M中40Vで行った。下地がNbの場合は図4の①の様に単調に減少していくので、図4中のBでの電流値（定常酸化電流）の10分の1になった時点で陽極酸化を終了した。そして実施例1と同様にポアワイド処理まで終了した。

【0077】

上記の試料を、硫酸コバルト5%、ホウ酸2%のメッキ浴中でAC電圧5V、電着時間3秒でCo電着を施すことで、ナノホール内に図8に示すように触媒微粒子82を電着した。

【0078】

そしてFE-SEMで電着した試料の断面を観察したところ、金属下地層15上のアルミナ絶縁層の内部にはNbを主成分とする導電パス14が形成されてい

た。そして導電パス 1 4 が形成された部分にのみ C o 微粒子（触媒微粒子 8 2）が電着されていた。また、電着前に試料を 5 0 0 ℃の水素中で 1 時間アニールしておく、C o 電着の均一性が向上していた。これは還元アニールにより導電パスの導電性が改善された為と考えられる。

【 0 0 7 9 】

引き続き 2 % C₂H₄ 9 8 % H e の混合ガスの雰囲気中 7 5 0 ℃で 1 時間の熱処理を施すことで、触媒微粒子からカーボンナノチューブ 8 1 を成長せしめた。

試料の F E - S E M 観察したところ、図 8 に示すように、カーボンナノチューブ 8 1 が下地パターニングされたナノホール内から成長していることを確認した。カーボンナノチューブ 8 1 の直径は数 n m ～数 1 0 n m であった。

【 0 0 8 0 】

本カーボンナノチューブ 8 1 に対向して、1 m m 離れた位置に蛍光体を有するアノード 8 3 を設け、真空装置内に設置し、アノードに 1 k V の電圧を印加したところ、蛍光体の蛍光とともに、電子放出電流が確認された。

これにより、本実施例のカーボンナノチューブデバイスは目的の部分にだけ電子放出点を有する良好な電子放出体として機能しうることを確認できた。

【 0 0 8 1 】

以上の実施例の結果から、本発明は下記の利点を得ることができた。

ナノ構造体において、ナノホール底が全て均質なナノホールではなく、目的に適合したパターニングを有するナノホールの作製は応用上非常に重要である。更にはナノホール底のパターニングに対応させてナノホール内部にパターニングされた電着等を施すことは、電子デバイスやフォトニックデバイスを作製していく上で望まれている技術である。

【 0 0 8 2 】

しかしながらナノホールの下地やナノホールの底の状態をパターニングした構成例は現在までにない。ナノホールの内部に規則的に埋め込む技術は、近年 S T M などの手法も用いて選択的な電着が行われ始めているが、十分選択的な電着が行うことが出来ないことや、S T M の方法では広い面積に選択的電着を行なうことは現実的でない。

【 0 0 8 3 】

また、アルミナナノホールを作製した後に、半導体プロセスによってパターニングする方法もあるが、アスペクト比が取り難い、作製プロセスが複雑、パターニングされた内包物を作製するのが難しいなどの問題点があった。

【 0 0 8 4 】

以上の実施例に示す様に、本発明はこれらの問題点を解決し、ナノホールのホール底部の状態をパターニングしたナノ構造体を提供することができた。

また、本発明は、パターニングされたナノホールのホール底部の状態をナノホール内包物へ反映したナノ構造体を提供することができた。

さらに、本発明のナノ構造体を用いたナノ構造デバイスを提供することができた。

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明により以下の効果がある。

すなわち、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Wを含有する金属などの金属下地層のパターニングによつて特定領域のナノホール内部にのみ導電パスを形成でき、その導電パスを利用して特定領域のナノホール内部にのみ内包物を形成することができる。これを用い量子効果デバイスや電気化学センサー、光デバイス、磁気デバイス、超伝導デバイスなどを実現できる。

【 0 0 8 6 】

これらは、陽極酸化アルミナナノホールをさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。

本発明の微小構造体は、それ自体機能材料として使用可能であるが、さらなる新規な微小構造体の母材、モールドなどとして用いることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のナノ構造体を示す概念図である。

【図 2】

本発明のナノ構造体の製造方法の工程を示す概念図である。

【図 3】

陽極酸化装置を示す概略図である。

【図 4】

本発明のナノ構造体の製造方法における陽極酸化時の電流プロファイルを示す図である。

【図 5】

本発明のナノ構造体の製造方法における陽極酸化過程の状態を示す断面図である。

【図 6】

本発明のナノ構造体のナノホール内部に内包物を挿入した状態を示す断面図である。

【図 7】

本発明のナノ構造体のナノホール内部に内包物を挿入した状態を示す断面図である。

【図 8】

本発明のカーボンナノチューブデバイスの一例を示す概略図である。

【図 9】

従来の A 1 板上の陽極酸化アルミナナノホールを示す概略図である。

【符号の説明】

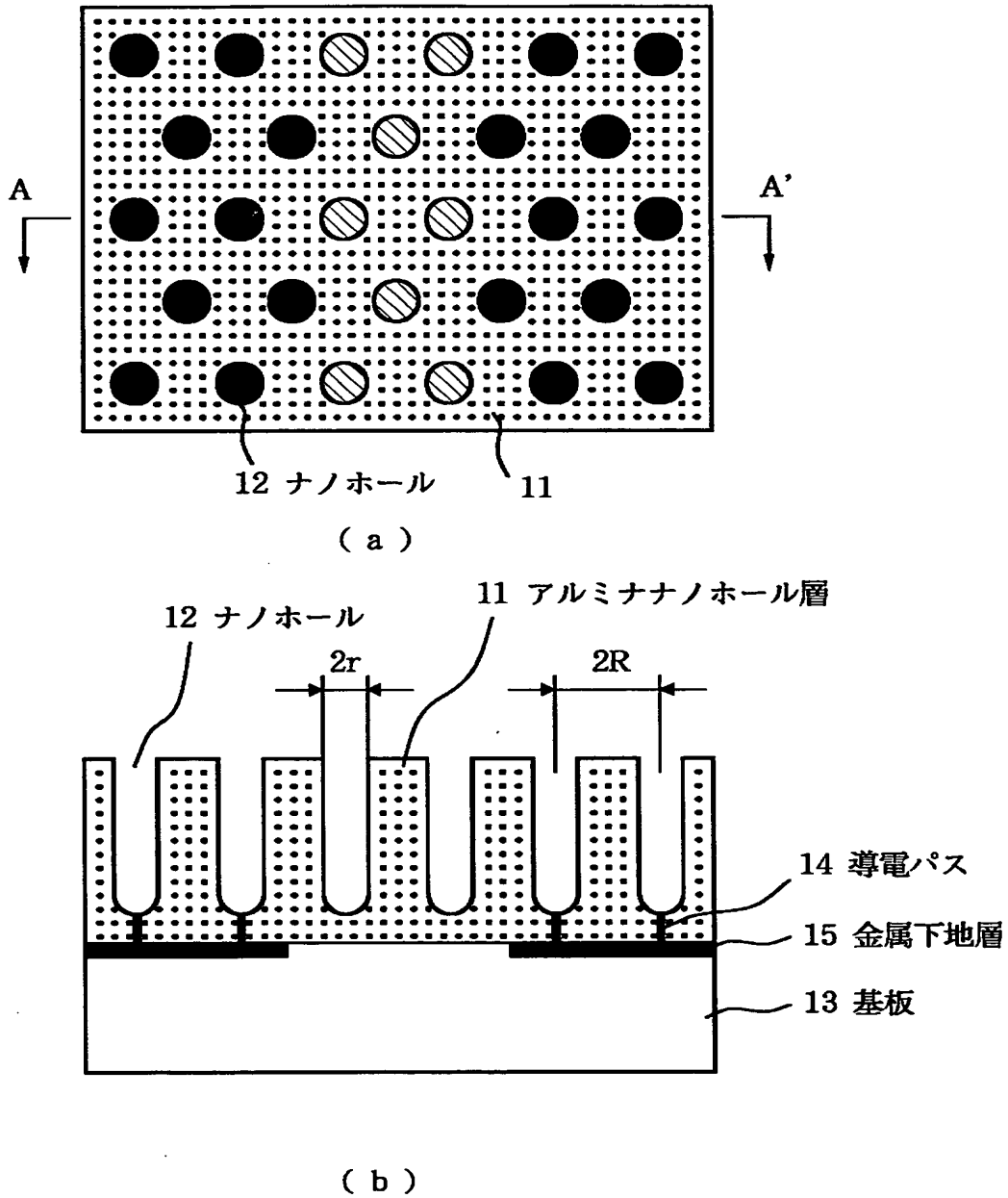
- 1 1 アルミナナノホール層
- 1 2 ナノホール
- 1 3 基板
- 1 4 導電バス
- 1 5 金属下地層
- 2 1 アルミ層
- 2 2 バリア層
- 2 3 内包物
- 3 1 A 1 板
- 4 0 恒温槽

- 4 1 試料
- 4 2 カソード
- 4 3 電解質
- 4 4 反応容器
- 4 5 電源
- 4 6 電流計
- 4 7 試料ホルダー
- 6 1 金属基板
- 6 2 表面酸化層
- 8 1 カーボンナノチューブ
- 8 2 触媒微粒子
- 8 3 アノード

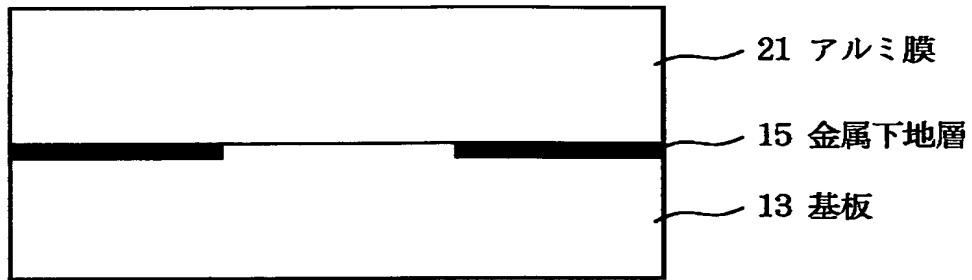
【書類名】

図面

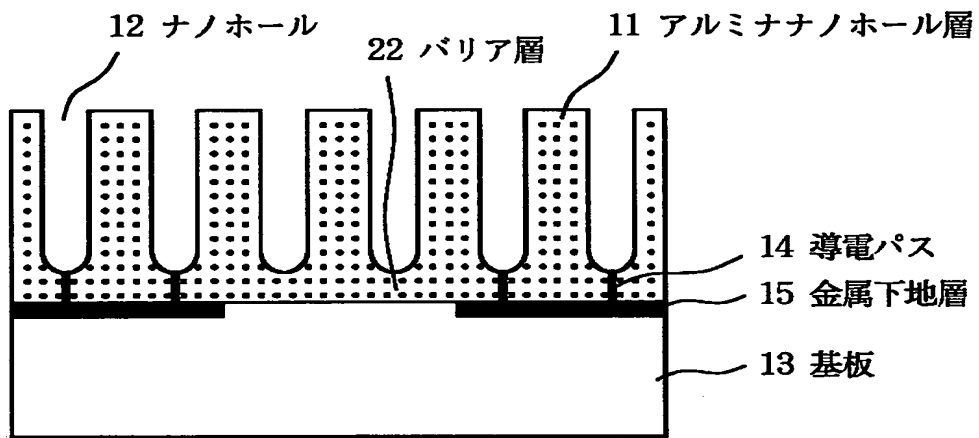
【図 1】



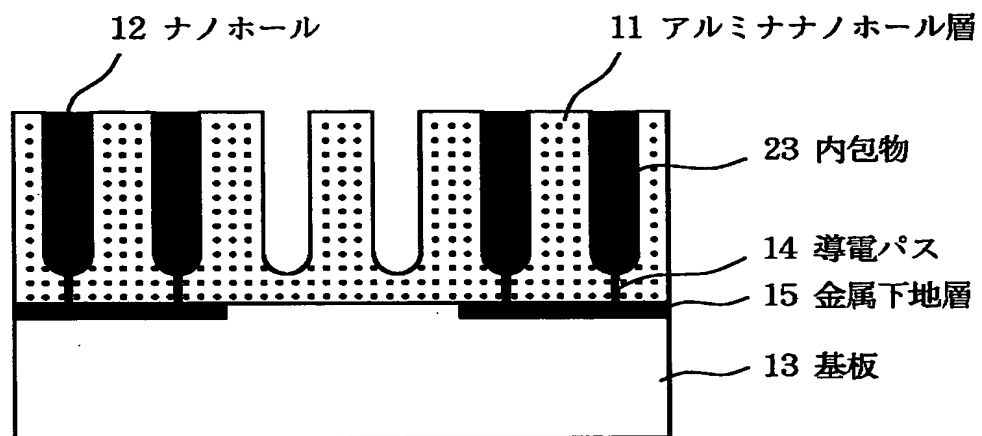
【図 2】



(a)

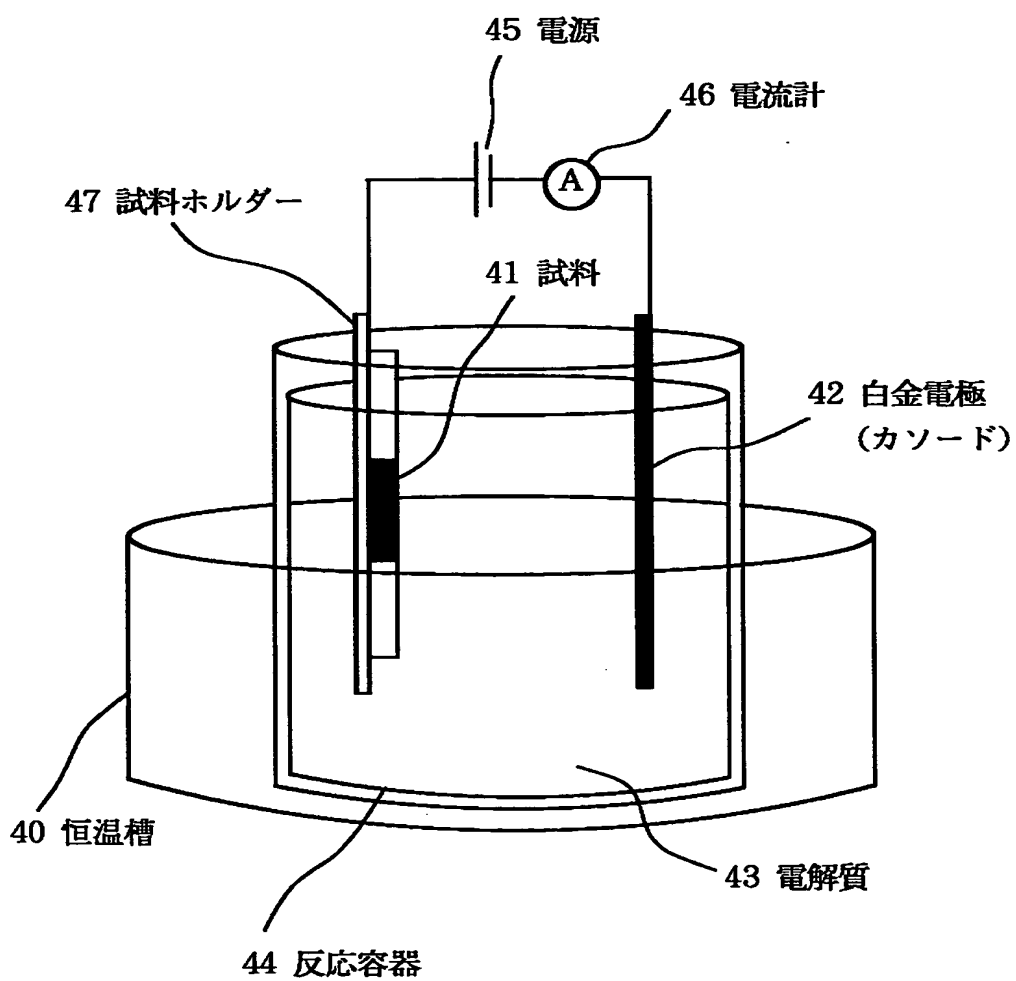


(b)

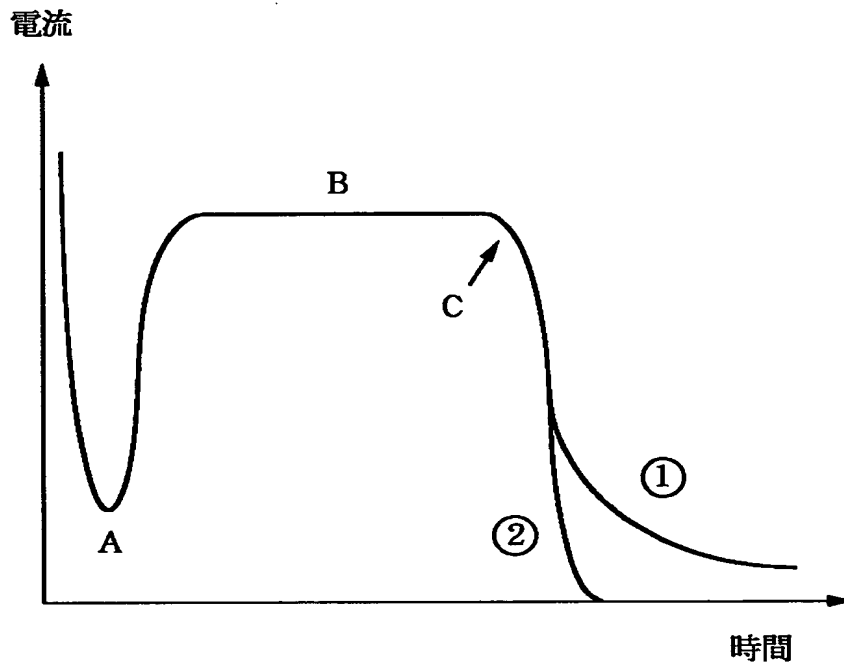


(c)

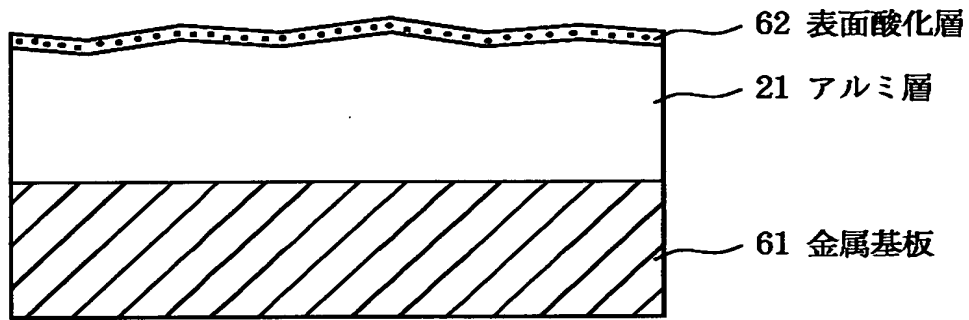
【図 3】



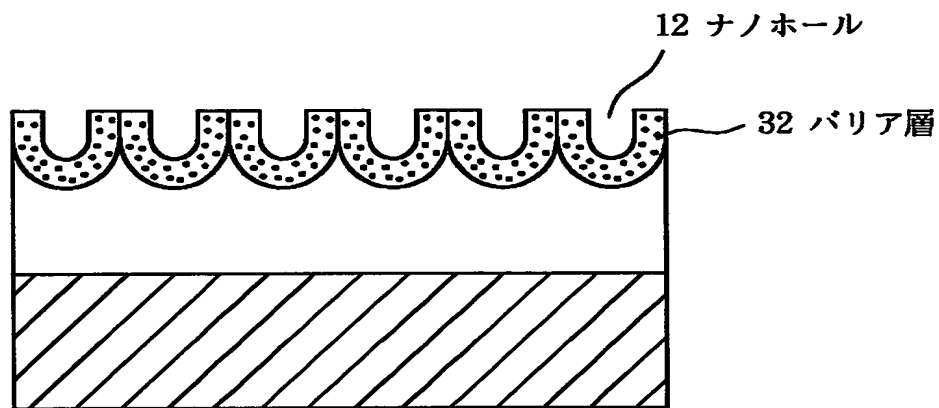
【図 4】



【図 5】

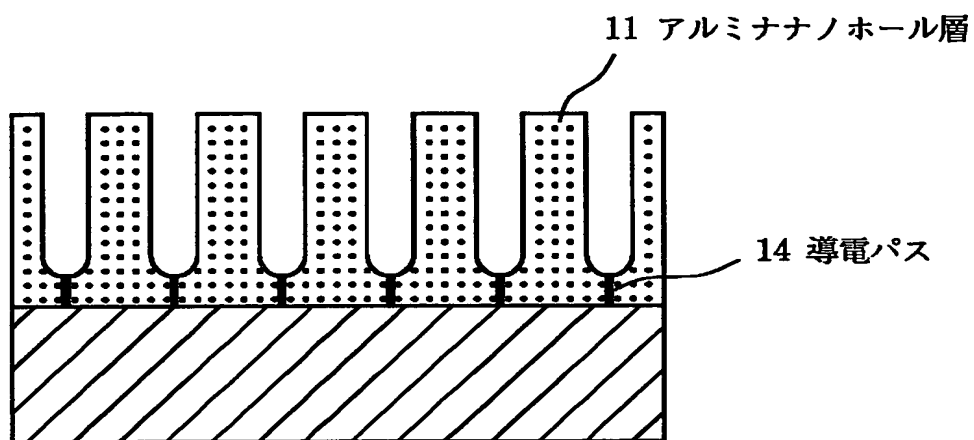


(a)

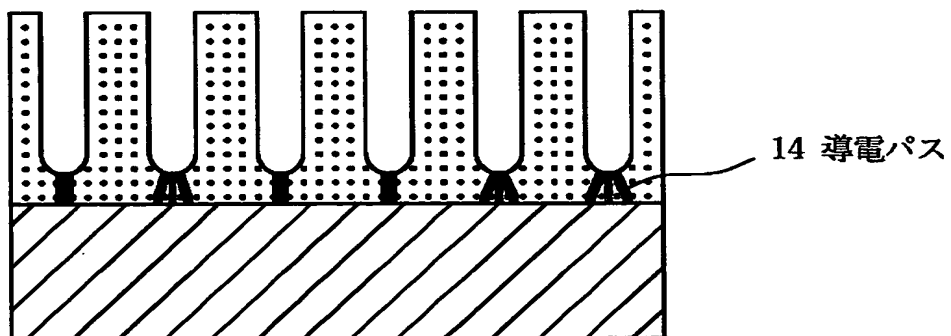


(b)

【図 6】

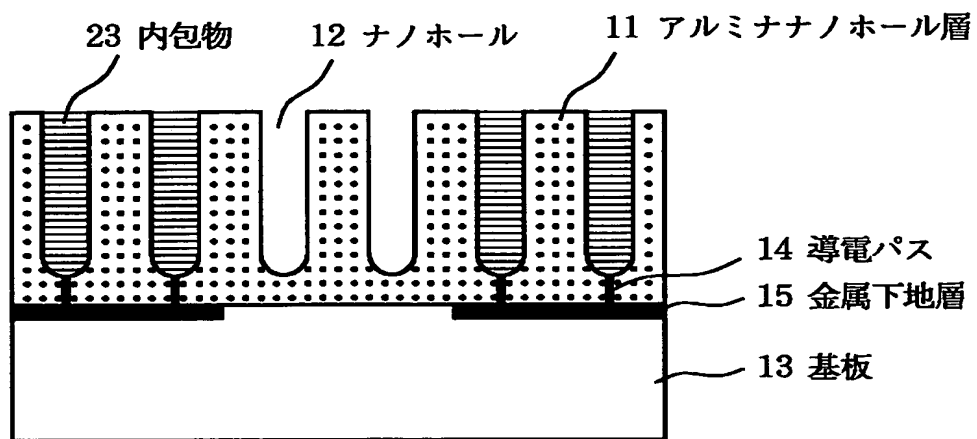


(c)

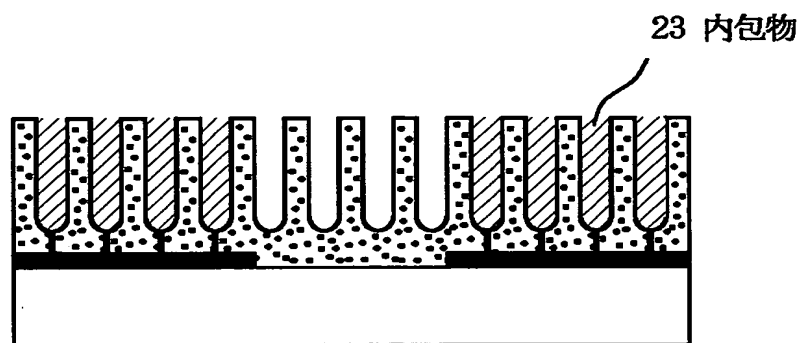


(d)

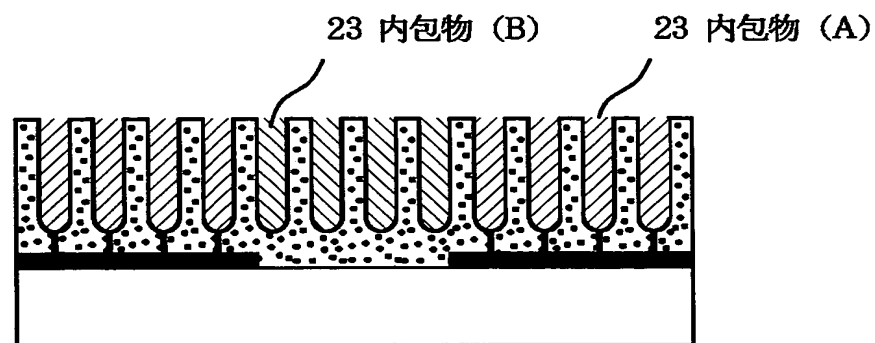
【図 7】



(a)

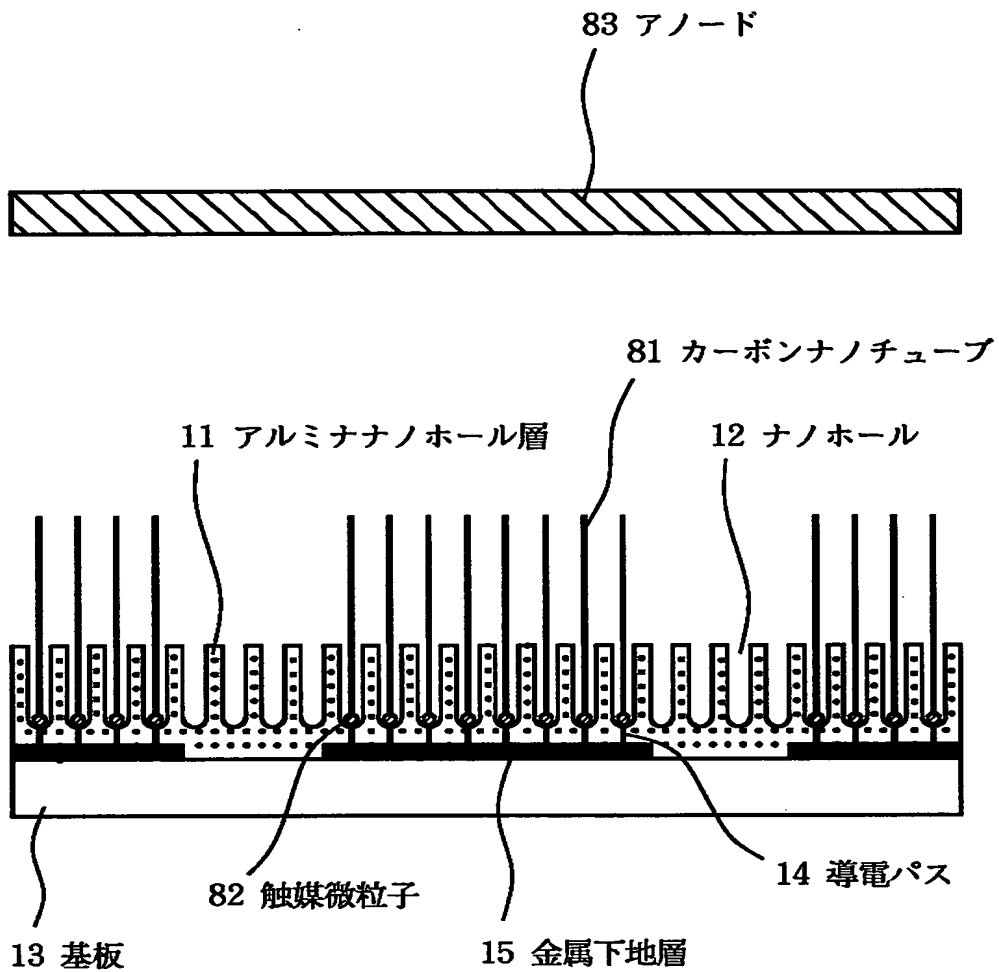


(b)

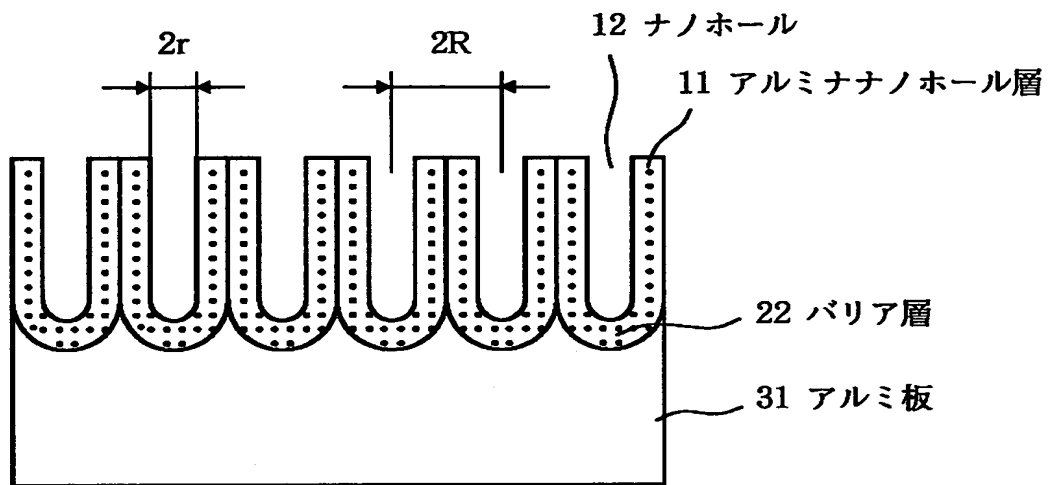


(b)

【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ナノホール内部にのみ導電パスを形成し、その導電パスを利用して特定領域のナノホール内部にのみ内包物を形成した微小構造体を提供する。

【解決手段】 基板 1 3 上にアルミナナノホール層 1 1 を具備するナノ構造体において、該アルミナナノホール 1 2 に隣接して金属下地層 1 5 があり、該アルミナナノホール 1 2 と金属下地層 1 5 の界面に導電パス 1 4 があり、且つ該金属下地層 1 5 がパターニングされている微小構造体。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キヤノン株式会社